

BEST AVAILABLE COPY

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 MAY  
WIPO PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 18 235.7

Anmeldetag:

22. April 2003

Anmelder/Inhaber:

Clariant GmbH,  
65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung:

Leicht dispergierbare Pigmente mit schneller  
Farbstärkeentwicklung

IPC:

C 09 B, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner

## Beschreibung

### 5 Leicht dispergierbare Pigmente mit schneller Farbstärkeentwicklung

Die Oberflächenmodifizierung von Pigmenten mit Hilfe von Pigmentderivaten und niedermolekularen Verbindungen ist bekannt, jedoch ist die Leistungsfähigkeit im Hinblick auf eine gute Dispergierbarkeit im Anwendungsmedium vielfach nicht  
10 ausreichend.

Einfach dispergierbare Pigmente bzw. feste Pigmentpräparationen, die in der Fachliteratur auch unter der Bezeichnung Stir-in Pigmente zu finden sind, sind schon vielfach untersucht worden. Um eine universelle gute Verträglichkeit mit dem Anwendungsmedium zu gewährleisten, ist eine hohe Pigmentkonzentration zu  
15 wählen, die in vielen flüssigen Pigmentpräparationen nicht zu erzielen ist.

In der EP-0 902 061 wird beschrieben, dass durch eine Oberflächenbelegung mit Vinylpyrrolidon-Polymer bzw. -Copolymer ein modifiziertes Pigmentpulver erhalten wird, das sich ohne Verwendung einer Kugelmühle in ein wässriges Druck- und  
20 Mahlsystem einarbeiten lässt.

Die EP-0 702 062 beschreibt die Modifizierung von Pigmenten mit Kolophonium, wobei eine wässrige Suspension aus Pigment, Alkalisalz einer Kolophoniumsäure und einem Füllstoff in einer Horizontalkugelmühle gemahlen wird. Durch Zugabe  
25 eines Metallsalzes kann das Einrührpigment isoliert werden.

Die WO 02/26892 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen, bei dem in Gegenwart fein verteilter Pigmentteilchen eine Lösung eines Polymers in einem ersten Lösungsmittel mit einem zweiten Lösungsmittel  
30 gemischt wird, in dem das Polymer nicht oder nur kaum löslich ist und das mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist. Die Pigmentteilchen können vor dem Vermischen fein verteilt in der Lösung des Polymers in dem ersten Lösungsmittel und/oder fein verteilt in dem zweiten Lösungsmittel vorliegen. Durch das turbulente Mischen der beiden Lösungsmittel wird die Löslichkeitsgrenze des Polymers überschritten und

auf der Pigmentoberfläche ausgefällt. Es verkapselt somit die Pigmentteilchen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass das Produkt eine Pigmentdispersion mit geringem Pigmentgehalt ist und die Dispersion zudem ökologisch bedenkliche organische Lösungsmittel enthält. Die Isolierung der polymerumhüllten

5 Pigmentteilchen erfordert auch hier eine kostenintensive Destillation beider Lösungsmittel oder energieintensive Sprühtrocknung.

Es bestand nun die Aufgabe, ein technisch einfaches und ökologisch unbedenkliches Verfahren zum Pigmentieren von lösemittelhaltigen, organischen

10 Beschichtungsmaterialien, wie Lacke und Tinten, bereitzustellen, bei dem sich organische Pigmente mit möglichst geringen Scherkräften und möglichst hoher und schneller Farbstärkeentwicklung in besagte organische Lacke und Tinten einarbeiten lassen.

15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit bestimmten Copolymeren oberflächenbelegte Pigmente sich sehr gut als Stir-in Pigmente für organische Beschichtungsmaterialien bei gleichzeitig gesteigerter Farbstärkeentwicklung eignen.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Pigmentieren eines lösemittelhaltigen, nicht wässrigen organischen Beschichtungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymeren gecoatetes feinteiliges organisches Pigment mit einem im Vergleich zu dem entsprechenden nicht gecoateten Pigment um mindestens 20 % reduziertem

25 Energieeintrag in ein lösemittelhaltiges organisches Beschichtungsmaterial eingearbeitet wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Stir-in Pigmente entwickeln ihre hohe Farbstärke durch einfaches, kurzes Einrühren in das lösemittelhaltige organische

30 Beschichtungsmaterial, beispielsweise durch 5 minütiges bis 3 stündiges Rühren, vorzugsweise 15 bis 45 minütiges Rühren, in einem Dissolver mit Zahnscheibe, so dass auf weitergehende kostenintensive Dispergierschritte in dem genannten Anwendungsmedium verzichtet werden kann.

Auch die Herstellung der gecoateten Pigmente zeichnet sich durch eine einfache Verfahrensführung aus. Eine aufwendige Isolation durch kostenintensive Destillationsschritte der gesamten flüssigen Phase oder durch Sprühtrocknung ist nicht notwendig. Auch ist das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell auf alle organischen Pigmente anwendbar, da auf eine starke pH-Wert Änderung, wie sie in EP-0 702 062 zum Herstellen von Stir-in Pigmenten mittels löslicher Alkalisalze von verschiedenen Harzen beschrieben wird, verzichtet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das gecoatete feinteilige organische Pigment erhalten, indem ein wässriger gefinishter Presskuchen des organischen Pigments mit Wasser vermischt und in Gegenwart des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers in einem statischen Mischer desagglomeriert wird, dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen, filtriert und getrocknet wird. Der besagte wässrige Presskuchen des organischen Pigments besteht aus feinverteiltem, z.B. gemahlenem, und gegebenenfalls gefinishtem Pigment. Die jeweils günstigsten Feinverteilungs- und Finishmethoden sind von der Art des Pigments abhängig und dem Fachmann bekannt. Der wässrige Presskuchen wird mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% verdünnt.

Die so erhaltene wässrige Suspension wird mit einer Lösung des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers oder einer Mischung solcher Copolymere versetzt. Die Menge dieser Lösung wird dabei so bemessen, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer letztlich in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Pigments, auf dem Pigment aufgebracht ist. Als Lösungsmittel für die amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymere kommen insbesondere nicht oder schlecht mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie z.B. Butylacetat, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol oder auch Lösungsmittelmischungen dieser Lösungsmittel untereinander sowie mit Methoxypropylacetat in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Suspension während und/oder nach der Zugabe des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers in einem statischen Mischer einer Desagglomeration unterzogen, wobei es besonders vorteilhaft ist, die Suspension mehrfach im Kreis durch den statischen Mischer

hindurch zu pumpen, bis eine Teilchengröße  $d_{50}$  von 0,05 bis 40  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , erreicht ist.

Die Isolierung des Stir-in Pigmentes erfolgt durch Entfernung des organischen

5 Lösungsmittels unter Zurückerhaltung einer wässrigen Suspension. Eine Wasserdampfdestillation erweist sich als besonders günstig. Das oberflächenbelegte leicht dispergierbare Stir-in Pigment wird durch Filtration und abschließende Trocknung erhalten. Falls das erhaltene Stir-in-Pigment grobkörnig anfällt, wird es zweckmäßigerweise noch einer Trockenmahlung unterzogen.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten gecoateten Pigmente weisen in der Regel eine spezifische Oberfläche (BET) zwischen 5 und 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 7 und 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere 8 und 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , auf.

Das organische Pigment kann ein Pigment aus der Gruppe der Azopigmente, wie  
15 Monoazo-, Disazo-, Naphtol-, Benzimidazon-, Metallkomplexpigmente, oder der polyzyklischen Pigmente, wie Isoindolinon-, Isoindolin-, Anthanthron-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Triarylcarbonium-, Chinophthalon-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Indanthron, Perylen-, Perinon-, Pyranthron-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoviolanthron- und Azomethinpigmente, sein.

20 Bevorzugte organische Pigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 1 (C.I. No. 11 680), C.I. Pigment Yellow 3 (C.I. No. 11 710), C.I. Pigment Yellow 12 (C.I. No. 21 090), C.I. Pigment Yellow 13 (C.I. No. 21 100), C.I. Pigment Yellow 14 (C.I. No. 21 095), C.I. Pigment Yellow 17 (C.I. No. 21 105), C.I. Pigment Red 123 (C.I. No. 71 145), C.I. Pigment Red 149 (C.I. No. 71 137), C.I. Pigment Red 178 (C.I. No. 71 155), C.I. Pigment Red 179 (C.I. No. 71 130), C.I. Pigment Red 190 (C.I. 71 140), C.I. Pigment Red 224 (C.I. No. 71 127), C.I. Pigment Violet 29 (C.I. No. 71 129), C.I. Pigment Orange 43 (C.I. No. 71 105), C.I. Pigment Red 194 (C.I. No. 71 100), C.I. Pigment Violet 19 (C.I. No. 73 900), C.I. Pigment Red 122 (C.I. No. 73 915), C.I. Pigment Red 192, C.I. Pigment Red 202 (C.I. No. 73 907), C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 209 (C.I. No. 73 905), C.I. Pigment Red 206 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 48 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 49 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 42, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Red 168 (C.I. No. 59 300), C.I.

Pigment Yellow 120 (C.I. No. 11 783), C.I. Pigment Yellow 151 (C.I. No. 13 980), C.I. Pigment Brown 25 (C.I. No. 12 510), C.I. Pigment Violet 32 (C.I. No. 12 517), C.I. Pigment Orange 64; C.I. Pigment Brown 23 (C.I. No. 20 060), C.I. Pigment Red 166 (C.I. No. 20 730), C.I. Pigment Red 170 (C.I. No. 12 475), C.I. Pigment Orange 38 (C.I. No. 12 367), C.I. Pigment Red 188 (C.I. No. 12 467), C.I. Pigment Red 187 (C.I. No. 12 486), C.I. Pigment Orange 34 (C.I. No. 21 115), C.I. Pigment Orange 13 (C.I. No. 21 110), C.I. Pigment Red 9 (C.I. No. 12 460), C.I. Pigment Red 2 (C.I. No. 12 310), C.I. Pigment Red 112 (C.I. No. 12 370), C.I. Pigment Red 7 (C.I. No. 12 420), C.I. Pigment Red 210 (C.I. No. 12 477), C.I. Pigment Red 12 (C.I. No. 12 385), C.I. Pigment Blue 60 (C.I. No. 69 800), C.I. Pigment Green 7 (C.I. No. 74 260), C.I. Pigment Green 36 (C.I. No. 74 265); C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 15 (C.I. No. 74 160); C.I. Pigment Blue 56 (C.I. No. 42 800), C.I. Pigment Blue 61 (C.I. No. 42 765:1), C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51 319), C.I. Pigment Violet 37 (C.I. No. 51 345), C.I. Pigment Red 177 (C.I. No. 65 300), C.I. Pigment Red 254 (C.I. No. 56 110), C.I. Pigment Red 255 (C.I. No. 56 1050), C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 (C.I. No. 56 1150), C.I. Pigment Red 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Red 88 (C.I. No. 73 312), C.I. Pigment Yellow 175 (C.I. No. 11 784), C.I. Pigment Yellow 154 (C.I. No. 11 781), C.I. Pigment Yellow 83 (C.I. No. 21 108), C.I. Pigment Yellow 180 (C.I. No. 21 290), C.I. Pigment Yellow 181 (C.I. No. 11 777), C.I. Pigment Yellow 74 (C.I. No. 11 741), C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Orange 36 (C.I. No. 11 780), C.I. Pigment Orange 62 (C.I. No. 11 775), C.I. Pigment Orange 72, C.I. Pigment Red 48:2/3/4 (C.I. No. 15 865:2/3/4), C.I. Pigment Red 53:1 (C.I. No. 15 585:1), C.I. Pigment Red 208 (C.I. No. 12 514), C.I. Pigment Red 185 (C.I. No. 12 516), C.I. Pigment Red 247 (C.I. No. 15 915) und C.I. Pigment Red 146 (C.I. No. 12 485).

Es können auch mehr als ein organisches Pigment oder Mischkristalle (solid solutions) von organischen Pigmenten eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Pigmente sind C. I. Pigment Violett 23 (C. I. No. 51319) und C.I. Pigment Orange 36 (C.I. No. 11780).

Die amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymere sind modifizierte Acrylatcopolymere und Methacrylatcopolymere mit einer Aminzahl von vorzugsweise 20 bis 70 mg KOH/g, besonders bevorzugt 25 bis 55 mg KOH/g. Die Molmasse

geeigneter, modifizierter Acrylatcopolymere bzw. Methacrylatcopolymere liegt vorzugsweise zwischen 2000 und 100 000 g/mol. Besonders geeignete Copolymere haben Molmassen zwischen 5000 und 30 000 g/mol.

- 5 Bei den modifizierten Acrylatcopolymeren und Methacrylatcopolymeren kann es sich um Blockcopolymere, Pfropfcopolymere oder um statistische Copolymere handeln. Auch der Einsatz spezieller Macromonomere ist möglich. Das Copolymer kann Monomerbausteine aus der Gruppe der Acrylsäure und Methacrylsäure enthalten, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat,
- 10 n-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminoethyl(meth)acrylat,
- 15 N,N-Dihexylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dihexylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminopropyl(meth)acrylat,
- 20 N,N-Dihexylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dipropylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dibutylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dihexylaminohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, 2-n-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-sec-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylbutyl(meth)acrylat,
- 25 Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, 3-Methoxybutyl(meth)acrylat, 2-Methoxybutyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, 2-Phenylethyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat. Weitere mögliche Monomerbausteine sind: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Acrylsäure, Methacrylsäure, 9-Vinylnanthracen, 9-Vinylcarbazol, Vinylcyclohexan,
- 30 1-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 1-Vinyl-1,2,4-triazol, Acrylnitril.

Das Copolymer besitzt keinen oder nur geringen hydrophilen Charakter.

Das Anwendungsmedium, d.h. das zu pigmentierende organische Beschichtungsmaterial kann ein lösungsmittelhaltiger Einbrennlack, ein

lösungsmittelhaltiger Zweikomponentenlack, eine Drucktinte oder Ink-Jet-Tinte sein. Lösungsmittelhaltig bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die gängigen Lösungsmittel, die in der Lackindustrie Anwendung finden, mit Ausnahme von Wasser geeignet sind.

5

Beispiele für geeignete Lacke sind Alkyd-Melamin-Harzlacke, Acryl-Melamin-Harzlacke, Polyesterlacke und Highsolid-Acrylharzlacke.

Besonders geeignete Anwendungssysteme für die oberflächenmodifizierten, leicht dispergierbaren Pigmente sind Alkyd-Melaminharzlacke auf Basis eines mittelöligen

10 Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes. Das Verhältnis Alkydharz zu Melaminharz im entsprechenden Lack beträgt vorteilhaft zwischen 70:30 und 80:20. Ebenfalls geeignet sind Zweikomponentenlacke auf Basis eines mit Isocyanat vernetzbaren Acrylharzes.

15 Solvent based Ink-Jet-Tinten können 0,5 bis 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Stir-in Pigments, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösemittel und/oder hydrotrope Verbindungen enthalten.

Bei den in Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösemitteln und/oder

20 Feuchthaltemitteln kann es sich um ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol,

25 Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon,

30 Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol und  $\epsilon$ -Caprolactam handeln.



Die Beispiele 1 bis 3 beschreiben die Herstellung der oberflächenbelegten, leicht dispergierbaren Pigmente und die Beispiele I – V die Einarbeitung in einen Alkyd-Melamin-Lack. Bei der Einwaage der oberflächenmodifizierten Pigmente wurde die Oberflächenbelegung durch eine Korrektur der Einwaage ausgeglichen.

5 Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

Eine Suspension aus 364 g Pigment Violett 23 (C.I. No. 51319, als Presskuchen eingesetzt) und 2500 g Wasser werden mit einem statischen Mischer (Laborpilot  
10 2000, IKA, D-79219 Staufen) 1 Stunde bei 6000 min<sup>-1</sup> deagglomert. Zu der Suspension wird eine Lösung aus 156 g modifiziertem Acrylatcopolymer (10 % Vinylimidazol, 90 % Butylmethacrylat, Aminzahl: 30 mg KOH/g,  $M_n = 13\,500$  g/mol,  $M_w = 31\,000$  g/mol), 144 g Methoxypropylacetat und 2310 ml Isobutanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 60 min mit dem statischen Mischer  
15 deagglomert. Nach einer Wasserdampfdestillation wird das oberflächenmodifizierte Pigment Violett 23 abfiltriert und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Nach einer abschließenden Trockenmahlung (in mehreren Portionen mit IKA M 20 Mühle) erhält man 452 g leicht dispergierbares Pigment Violett.

20

#### Beispiel 2:

293,4 g Pigment Violett 23 (C. I. No. 51319, als Presskuchen eingesetzt) werden mit 2,4 l Wasser versetzt und grob homogenisiert. Danach wird die Suspension für  
30 min an einer DCP Superflow 12 Mühle (Firma Drais) mit einer mittleren Verweilzeit von 4 min gemahlen. Nach Beendigung der Mahlung werden 400 g der  
25 obigen Suspension (Feststoffgehalt: 9,68 %) in einen 2 l Kolben mit KPG-Rührer gegeben und unter Rühren mit einer Lösung aus 16,6 g Acrylatcopolymer (10 % Vinylimidazol, 90 % Butylmethacrylat, Aminzahl: 30 mg KOH/g,  $M_n = 13\,500$  g/mol,  $M_w = 31\,000$  g/mol), 14,4 g Methoxypropylacetat, 1,0 g n-Butylacetat und 295 ml  
30 Isobutanol versetzt und die Reaktionsmischung 90 min bei 40°C gerührt. Im Anschluss erfolgt eine Wasserdampfdestillation, in deren Verlauf 360 ml organische Phase abgetrennt werden. Während der Wasserdampfdestillation bilden sich kleine, 1-2 mm große Pigmentkügelchen. Diese werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Nach einer abschließenden

Trockenmahlung (in mehreren Portionen mit IKA M 20 Mühle) erhält man ein leicht dispergierbares Violett Pigment.

Beispiel 3:

- 5 100 g Pigment Orange 36 (C.I. No. 11780, als Presskuchen eingesetzt) werden an einem Dissolver mit Zahnscheibe mit 100 ml Isobutanol versetzt und 10 min bei 1500 upm dispergiert. Danach wird eine Lösung aus 11,2 g Acrylatcopolymer (10 % Vinylimidazol, 90 % Butylmethacrylat) in Methoxypropylacetat und Isobutanol zugegeben und eine weitere Stunde bei 1500 upm gerührt. Im Anschluss erfolgt eine
- 10 Wasserdampfdestillation zur Entfernung des organischen Lösungsmittels. Nach abschließender Filtration, Trocknung bei 60°C und Trockenmahlung (in mehreren Portionen mit IKA M 20 Mühle) erhält man ein leicht dispergierbares Orange Pigment.
- 15 Die in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Pigmente werden in einem Alkyd Melamin Einbrennlack getestet. Das Lacksystem besteht aus einem Anreibelack, einem Auflackgemisch und einem Weißlack:

Anreibelack:

- 20 35 %ige und 50 %ige Polyesterharzlösung in Solvesso 100 Auflackgemisch:  
26,4 g Polyesterharzlösung, 29,4 g Alkydharzlösung, 35,8 g Melaminharzlösung, 6,2 g Hochsiedergemisch, 2,2 g Solvesso 100 Weißlack (30 %ig):  
Standard Weißlack basierend auf Kronos TiO<sub>2</sub>, Polyesterharzlösung, Alkydharzlösung, Additive, Solvesso 100

25

Beispiel I: Vergleichsbeispiel

- Zur Herstellung des Volltonlacks werden 21,0 g Alkydmelamin Anreibelack und 9,0 g Pigment Orange 36 (C.I. No. 11780) zusammen mit 85 g Glasperlen (3 mm) 30 min an einem Scandex-Mischer (BA-S 20, Scandex, Bromma, Schweden) dispergiert.
- 30 Danach gibt man unter langsamem Rühren mit einem Glasstab 60 g Auflackgemisch zu und dispergiert nochmals für 3 min am Scandex-Mischer. Im Anschluss werden die Glasperlen durch Filtration entfernt.

Zur Herstellung der Aufhellung werden 6,0 g des obigen Volltonlacks mit 20 g Alkydmelaminweißlack (30 %) durch einfaches Einrühren homogenisiert.

#### Beispiel II:

- 5 In einem Dissolver mit Zahnscheibe (VMA-Getzmann GmbH, D-51580 Reichshof) werden 40 g Alkyd-Melamin Anreibelack mit 20 g des leicht dispergierbaren Pigments aus Beispiel 3 30 min bei 50°C und 3800 upm dispergiert. 10 g dieses pigmentierten Anreibelacks werden nun schrittweise, unter langsamem Rühren mit einem Glasstab bei Raumtemperatur mit 20 g Auflackgemisch versetzt.

10

Zur Herstellung der Aufhellung werden 6,0 g des obigen Volltonlacks mit 20 g Alkydmelaminweißlack (30 %  $\text{TiO}_2$ ) durch einfaches Einrühren homogenisiert.

#### Beispiel III, Vergleichsbeispiel

- 15 Zur Herstellung des Volltonlacks werden 26,4 g Alkydmelamin Anreibelack und 3,6 g C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51319, Hostaperm Violett RL spez.) zusammen mit 85 g Glasperlen (3 mm) 30 min am Scandex-Mischer dispergiert. Danach gibt man unter langsamem Rühren mit einem Glasstab 60 g Auflackgemisch zu und dispergiert nochmals für 3 min am Scandex. Im Anschluss werden die Glasperlen
- 20 durch Filtration entfernt.

Zur Aufhellung werden 7,5 g des obigen Volltonlacks mit 20 g Alkydmelaminweißlack (30 %  $\text{TiO}_2$ ) durch einfaches Einrühren homogenisiert.

#### 25 Beispiel IV

- In einem Dissolver werden 49,7 g Alkydmelamin Anreibelack mit 10,3 g leicht dispergierbarem Violettpigment (Beispiel 1) 30 min bei 50°C und 3800 Upm dispergiert. 10 g dieses pigmentierten Anreibelacks werden nun schrittweise, unter langsamem Rühren mit einem Glasstab bei Raumtemperatur mit 20 g
- 30 Auflackgemisch versetzt.

Zur Aufhellung werden 7,5 g des obigen Volltonlacks mit 20 g Alkydmelaminweißlack (30 %  $\text{TiO}_2$ ) durch einfaches Einrühren homogenisiert

Die leicht dispergierbaren Pigmente zeigen im Alkyd Melamin Lack im Vergleich zu den herkömmlichen Pigmenten eine deutlich höhere Farbstärke. Die Tabelle zeigt die resultierende Farbstärke des jeweiligen Pigmentes in einem Alkyd-Melamin Lack nach entsprechender Aufhellung.

5

Beispiel	Dispergierart im Anreibelack	Farbstärke
III	Scandex Mischer	100 %
IV	Dissolver	122 %

#### Beispiel V:

Die ermittelte Farbstärke in Abhängigkeit der Dispergierzeit zeigt, dass die leicht dispergierbaren, oberflächenbelegten Pigmente bei einer Dispergierung am Scandex-Mischer (Scandex, Bromma, Schweden) bei gleicher Dispergierdauer und Art eine höhere Farbstärke in einem Alkyd-Melamin Lack entwickeln als das Referenz Pigment Hostaperm Violett RL spez. (Clariant). Die unterschiedliche Reinpigmentkonzentration wurde bei dieser Versuchsreihe berücksichtigt und durch eine höhere Pigmentkonzentration bei den oberflächenbelegten, leicht dispergierbaren Pigmenten ausgeglichen.

#### Vorgehensweise:

26,4 g Alkydmelamin Anreibelack und 3,6 g Hostaperm Violett RL spez. werden jeweils zusammen mit 85 g Glasperlen (3 mm) 15 min, 30 min und 60 min am Scandex Mischer dispergiert. Danach gibt man unter langsamem rühren mit einem Glasstab 60 g Auflackgemisch zu und dispergiert nochmals für 3 min am Scandex-Mischer. Im Anschluss werden die Glasperlen durch Filtration entfernt.

Zur Herstellung des Aufhellacks werden 7,5 g des obigen Volltonlacks mit 20 g eines Alkyd-Melamin Aufhellacks (30 %  $\text{TiO}_2$ ) versetzt und homogenisiert.

Bei dem oberflächenbelegten Pigment (Beispiel 1) geht man analog vor, verwendet jedoch 5,1 g Pigment (entspricht 3,6 g Reinpigment) und 24,9 g Anreibelack.

Pigment	Farbstärke nach 15 min	Farbstärke nach 30 min	Farbstärke nach 60 min
Hostaperm Violett RL spez. (Clariant)	87	97	100
Beispiel 1	100	100	100

- 1) Verfahren zum Pigmentieren eines lösemittelhaltigen nicht-wässrigen organischen Beschichtungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit  
5 amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymeren gecoatetes feinteiliges organisches Pigment mit einem im Vergleich zu dem entsprechenden nicht gecoateten Pigment um mindestens 20 % reduziertem Energieeintrag in ein lösemittelhaltiges organisches Beschichtungsmaterial eingearbeitet wird.
- 10 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Beschichtungsmaterial ein Lösungsmittelhaltiger Einbrennlack oder ein Lösungsmittelhaltiger Zweikomponentenlack ist.
- 15 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Beschichtungsmaterial ein Alkyd-Melamin-Harzlack, Acryl-Melamin-Harzlack, Polyesterlack oder Highsolid-Acrylharzlack ist.
- 20 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Beschichtungsmaterial eine Drucktinte oder Ink-Jet-Tinte ist.
- 25 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Pigment ein Pigment aus der Gruppe der Azopigmente, wie Monoazo-, Disazo-, Naphtol-, Benzimidazol-, Metallkomplexpigmente, oder der polyzyklischen Pigmente, wie Isoindolinon-, Isoindolin-, Anthanthron-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Triarylcarbonium-, Chinophthalon-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Indanthron, Perylen-, Perinon-, Pyranthron-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoviolanthron- und Azomethinpigmente, ist.
- 30 6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer eine Molmasse zwischen 2000 und 100000 g/mol hat.

7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer eine Aminzahl zwischen 20 und 70 mg KOH/g hat.

5 8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das gecoatete feinteilige organische Pigment erhalten wird, indem ein wässriger, gefinishter Presskuchen des organischen Pigments mit Wasser vermischt und in Gegenwart des amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymers in einem statischen Mischer desagglomeriert wird, dann einer Wasserdampfdestillation  
10 unterzogen, filtriert und getrocknet wird.

9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment im statischen Mischer bis zu einer Teilchengrößenverteilung von 0,1 bis 10 µm desagglomeriert wird.

15

10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das amingruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymer in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Pigments, auf das Pigment aufgebracht wird.

**Leicht dispergierbare Pigmente mit schneller Farbstärkeentwicklung**

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Pigmentieren eines lösemittelhaltigen nicht-wässrigen organischen Beschichtungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit amingruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymeren gecoatetes feinteiliges organisches Pigment mit einem im Vergleich zu dem entsprechenden nicht gecoateten Pigment um mindestens 20 % reduziertem
- 10 Energieeintrag in ein lösemittelhaltiges organisches Beschichtungsmaterial eingearbeitet wird.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**